

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-017108

(43)Date of publication of application : 22.01.1990

(51)Int.Cl.

A61K 6/08

(21)Application number : 63-168062

(71)Applicant : SUNSTAR INC

OSAKA ORGANIC CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.07.1988

(72)Inventor : KOJI HIROSHI

MATSUMOTO HITOSHI

MAKISHIMA KOSEI

MORIWAKI YUTAKA

UCHIYAMA YUJIRO

TANI AKIO

MATSUMOTO SHIGEAKI

## (54) DENTAL COATING COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the composition having a highly stable quality and capable of coloring teeth into various colors by adding an inorganic pigment surface-treated with a wax and/or hydrocarbon having a specific melting point or more to a volatile solvent solution of a resin having a water-resistant coating film forming ability.

CONSTITUTION: An inorganic pigment (especially preferably a combination of titanium dioxide and iron oxide) surface-treated with a wax and/or hydrocarbon (especially preferably hard carnauba wax having a relatively high melting point) having a melting point of  $\geq 30^{\circ}\text{C}$  to a volatile solvent (e.g. ethanol, ethyl acetate, butyl acetate or acetone) solution of a resin [e.g. shellac, cellulose derivative or (meth)acrylic resin] having a water-resistant coating film forming ability to provide a dental coating composition. It is preferable that the viscosity of the solution is  $\leq 1,000$  poise at  $20^{\circ}\text{C}$  and the surface of the inorganic pigment is treated with the wax and/or hydrocarbon in an amount of 1-30wt.% based on the whole amount of the inorganic pigment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-17108

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月22日

A 61 K 6/08

H

6742-4C

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 歯科用コーティング組成物

⑯ 特 願 昭63-168062

⑰ 出 願 昭63(1988)7月5日

⑱ 発 明 者	古 路	寛	京都府亀岡市北河原町2-6
⑱ 発 明 者	松 本	仁	大阪府茨木市玉瀬町37-12
⑱ 発 明 者	牧 嶋	孝 生	大阪府吹田市山田南29-1-205
⑱ 発 明 者	森 脇	豊	和歌山県橋本市矢倉脇52
⑱ 発 明 者	内 山	勇 次 郎	大阪府大阪市住之江区安立3-9-1
⑲ 出 願 人	サンスター株式会社		大阪府高槻市朝日町3番1号
⑲ 出 願 人	大阪有機化学工業株式 会社		大阪府大阪市東区安土町2丁目11番地
⑳ 代 理 人	弁理士 青 山 葆	外1名	

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

歯科用コーティング組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 耐水性被膜形成能を有する樹脂の阻溶性溶媒溶液中に、融点が30℃以上であるロウおよび/または炭化水素類にて表面処理した無機顔料を配合してなることを特徴とする歯科用コーティング組成物。

(2) 該樹脂の阻溶性溶媒溶液の20℃における粘度が1000センチポイズ以下である前記第(1)項の歯科用コーティング組成物。

(3) 無機顔料の全重量に対して1～30重量%の融点が30℃以上であるロウおよび/または炭化水素類にて表面処理した無機顔料を配合した前記第(1)項の歯科用コーティング組成物。

(4) 該表面処理無機顔料を組成物全重量に対して0.5～30重量%配合した前記第(1)項の歯科用コーティング組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、歯色を任意に変更しうる新規な歯科用コーティング組成物に関する。

従来の技術および課題

歯質の着色は、う蝕、食物、薬物、喫煙、傷害、遺伝、代謝異常等広範囲の原因により高頻度にて発生する。

従来、このような着色歯に対して、歯磨剤を用いて研磨を行ない着色を除去する方法、過酸化剤により歯質から歯質を漂白する方法、歯の表面に陶材板を貼付したり、コンポジットレジンを充填する方法等が試みられている。しかしながら、歯磨剤では歯の表面の汚れが除去されるのみで歯質内の着色までは除去しえず、過酸化剤や陶材板、コンポジットレジンを用いる方法では歯を削り取ったりする処置が必要となり、着色以外には問題のない健全な歯には不適当であったり、治療に時間や費用がかかり患者への負担が大きい等の問題を有する。

そこで、近年、歯色を簡便に変更しうるコーティ

ング材が用いられているが、それらは、ニトロセルロースやアクリル樹脂を酢酸エステル系溶媒に溶解させて顔料を分散させたものである。したがって、長期保存中に顔料が沈降して顔料の固化を生じ易く製品品質の保証が困難である。

一般に、顔料の分散性を長期間維持するためには、系の粘度を高くしたり沈降防止剤を添加したりする方法が考えられるが、粘度が高くなると塗布し難くなり、また、沈降防止剤を添加すると被膜の光沢が消失する傾向がある。しかも、これらの方法を用いた場合にも、顔料の沈降速度は遅延せしめるものの完全に防止することは不可能であり、やはり長期保存中に顔料が沈降して固化するという問題が存在する。

したがって、顔料の再分散性に優れ、顔料が沈降しても、使用時に分散することにより容易に顔料を再分散せしめるようなコーティング組成物が望まれている。

#### 課題を解決するための手段

本発明者は、前記問題点に鑑み鋭意研究を重ね

ジンエステル、水添ロジン等の天然樹脂およびその誘導体、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、アセチルブチルセルロース等の繊維素誘導体、(メタ)アクリル樹脂、フェノール樹脂、ビニル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の合成樹脂等の単独もしくは2種以上の組合せが挙げられる。これらの中でもセラック、繊維素誘導体および(メタ)アクリル樹脂が耐水性および安全性の観点から好ましく、さらに、(メタ)アクリル樹脂が特に好ましい。

用いる揮発性溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルプロピルケトン等のケトン類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ア

#### 特開平2-17108 (2)

ミル等のエステル類の単独もしくは2種以上の組合せが挙げられる。これらの中でもエタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトンが安全性の観点から好ましく、特にエタノールが好ましい。

本発明は、耐水性被膜形成能を有する樹脂の揮発性溶媒溶液中に、融点が30℃以上であるロウおよび/または炭化水素類にて表面処理した無機顔料を配合してなる溶液が前記の欠点を有することなく、使用時の再分散性に優れ、かつ、均一で任意の色調の被膜を形成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、耐水性被膜形成能を有する樹脂の揮発性溶媒溶液中に、融点が30℃以上であるロウおよび/または炭化水素類にて表面処理した無機顔料を配合してなることを特徴とする塗料用コーティング組成物を提供するものである。

本発明の塗料用コーティング組成物によれば、長期保存後においても該組成物を使用の直前に軽く攪拌するだけで顔料が容易に均一に再分散するので、従来と何ら変わりなく備面に塗布することができ、歯牙表面に均一、かつ、所望の色調を有する被膜を形成させることができる。

本発明において用いる樹脂は、コーティング組成物中の揮発性溶媒が揮散することにより耐水性被膜を形成するものであればいずれでもよく、例えば、コバル、ダンマル、セラック、ロジン、ロ

ミル等のエステル類の単独もしくは2種以上の組合せが挙げられる。これらの中でもエタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトンが安全性の観点から好ましく、特にエタノールが好ましい。

本発明の塗料用コーティング組成物においては、前記の耐水性被膜形成能を有する樹脂を揮発性溶媒に溶解して用いる。該溶液の粘度は、20℃において1000センチポイズ(以下cpと略す)以下、好ましくは、10～500cpとする。粘度が1000cpを超えると使用時の顔料の再分散が困難になる。

用いるロウおよび/または炭化水素類は、30℃以上の融点を有するものであり、例えば、鯨ロウ、鹿ロウ、セラック、ラノリン、木ロウ、カルナウバロウ、キャンデリラロウ、モンタンワックス、ライスワックス、ワセリン、パラフィン、セレシン、マイクロクリスタリンワックス等の単独もしくは2種以上の組合せが挙げられる。特に、融点が比較的高くて硬いカルナウバロウを用いるのが好ましい。

## 特開平2-17108 (3)

用いる無機顔料は、例えば、酸化チタン、硫化亜鉛、亜鉛華、リトボン、アンチモン白等の白色顔料、炭酸カルシウム、珪酸、バライト、硫酸バリウム、クレー、タルク、珪藻土、ベントナイト、炭酸マグネシウム等の体質顔料、カーボンブラック、酸化鉄、亜酸化鉛、炭化ケイ素、鉛丹、カドミウム赤、黄鉛、チタン黄、バリウム黄、ストロンチウム黄、コバルト緑、クロム緑、ビリジアン紺青、群青、コバルト青等の有色顔料の単独もしくは2種以上の組合せが挙げられる。これらの中でも安全性が高く、褐色に近い色調に銅色可能であるという点で酸化チタンおよび酸化鉄を組合せて用いるのが好ましい。さらに、これらの顔料はタール系有機色素と併用することもできる。

さらに、本発明の塗料用コーティング組成物には、必要に応じて、可塑剤、界面活性剤、分散剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を本発明の効果をもたらさない範囲内で適宜配合することができる。

本発明の塗料用コーティング剤は、公知の方法により製造することができる。例えば、クロロホルム、エーテル、石油ベンジン等の有機溶媒中に

前記のロウおよび/または炭化水素類を溶解した後、前記の顔料を加え、通常の分散機、例えば三本ロールミル、スチールミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、サスマイヤーミル等を用いて溶液中に均一に混合分散させる。ついで、エバポレーター等を用いて溶媒を除去した後、アトマイザー、ボールミル等の粉砕機にて粉砕して表面処理した無機顔料を得る。かくして得られた表面処理顔料の粒径は特に限定するものではなく、前記の耐水性被膜形成能を有する樹脂の揮発性溶媒溶液に加え、ディゾルバー、ホモミキサー、プロペラ攪拌機、ボールミル等の通常の混合機を用いて溶液中に均一に混合分散し、本発明の塗料用コーティング組成物を調製する。

無機顔料の表面処理に用いられるロウおよび/または炭化水素類は、無機顔料の全重量に対して1〜30重量%、好ましくは、3〜20重量%である。配合量が1重量%より少ないと使用時の再分散性の効果が充分得られず、一方、30重量%

より多いと、表面処理した無機顔料の微粉化が困難となり、形成される被膜の強度も低下する。

かくして得られた表面処理無機顔料は組成物の全重量に対して0.5〜30重量%の範囲で配合される。配合量が0.5重量%より少ないと十分な隠蔽力が得られず、褐色を所望の色調にすることができなくなる。一方、30重量%より多いと形成した被膜の強度が低下する。

本発明の組成物を使用するには、従来のものと同様に、まず、塗面をガーゼ等でよく拭いて乾燥させ、ついで顔料を再分散させた該組成物をハケ等で塗面に均一に塗布する。

実施例

つぎに実施例、比較例および試験例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

実施例1処 方

成 分	重量%
(メタ)アクリル樹脂	9.6

酸化チタン	3.8
カルナウバロウ	0.2
エタノール	86.4

カルナウバロウを10倍量のクロロホルムに溶解した後、酸化チタンを加えてメカニカルスクレーで攪拌した。ついで、クロロホルムを風乾除去し、さらに60℃で1時間乾燥して得られた表面処理無機顔料を(メタ)アクリル樹脂のエタノール溶液に加え、ボールミルで24時間混合して塗料用コーティング組成物を調製した。

実施例2処 方

成 分	重量%
(メタ)アクリル樹脂	18.1
酸化チタン	7.6
黄酸化鉄	0.1
カルナウバロウ	0.4
エタノール	63.8
iso-プロパノール	10.0

以上の処方により実施例1と同様にして塗料用

## 特開平2-17108(4)

コーティング組成物を調製した。

## 実施例3

## 処方

成分	重量%
セラック	21.8
酸化チタン	7.4
貴酸化鉄	0.6
黒酸化鉄	0.2
カルナウバロウ	0.5
エタノール	65.2
アセトン	4.3

以上の処方により実施例1と同様にして備料用コーティング組成物を調製した。

## 実施例4

## 処方

成分	重量%
エチルセルロース	6.2
酸化チタン	6.3
カルナウバロウ	0.3
キャンデリラロウ	0.3

酢酸エチル	38.2
酢酸ブチル	58.2

以上の処方により実施例1と同様にして備料用コーティング組成物を調製した。

## 比較例1

## 処方

成分	重量%
(メタ)アクリル樹脂	9.6
酸化チタン	4.0
エタノール	86.4

酸化チタンを(メタ)アクリル樹脂のエタノール溶液中に加え、ボールミルで24時間練合して備料用コーティング組成物を調製した。

## 比較例2

## 処方

成分	重量%
エチルセルロース	3.0
酸化チタン	0.6
酢酸エチル	38.2
酢酸ブチル	58.2

酢酸エチル	86.9
-------	------

以上の処方により実施例1と同様にして備料用コーティング組成物を調製した。

## 実施例5

## 処方

成分	重量%
セラック	15.3
(メタ)アクリル樹脂	3.4
酸化チタン	23.1
カルナウバロウ	0.6
パラフィン	1.2
エタノール	56.4

以上の処方により実施例1と同様にして備料用コーティング組成物を調製した。

## 実施例6

## 処方

成分	重量%
エチルセルロース	3.0
酸化チタン	0.5
キャンデリラロウ	0.1

以上の処方により比較例1と同様にして備料用コーティング組成物を調製した。

## 比較例3

## 処方

成分	重量%
セラック	21.8
酸化チタン	7.8
貴酸化鉄	0.7
黒酸化鉄	0.2
エタノール	65.2
アセトン	4.3

比較例1と同様にして備料用コーティング組成物を調製した。

かくして得られた実施例1～6および比較例1～3の備料用コーティング組成物の粘度および使用時の再分散性について調べた。粘度はE型粘度計を用いて20℃で測定し、使用時の再分散性については、40℃で30日間放置したものを手で規定回数振盪し、目視により評価した。結果を表1に示す。

## 特開平2-17108 (5)

表1

組 成 物		粘 度 (cp)	再 分 散 性
實 施 例	1	17	良 好
	2	156	良 好
	3	21	良 好
	4	155	良 好
	5	73	良 好
	6	19	良 好
比 較 例	1	15	不 良
	2	21	不 良
	3	19	不 良

表1から明らかなごとく、本発明のコーティング組成物は、表面処理を施さない無機顔料を配合した従来のコーティング組成物である比較例1～3の組成物と比較して使用時の再分散性に優れ、長期保存後においても歯牙表面に均一、かつ、任意の色調を有する被膜を形成することができる。

実施例7～10および比較例4～6

以下の処方により、前記調製法に従って、種々

のロウ／無機顔料比率の歯科用コーティング組成物を調製した。

## 処 方

成 分	重量%
(メタ)アクリル樹脂	9.6
酸化チタン	3.8
カルナウバロウ	表2に記載
エタノール	100に調整

かくして得られた歯科用コーティング組成物の粘度および使用時の再分散性を前記と同様に、また、被膜強度は、JIS法による鉛筆ひっかき試験により測定した。結果を表2に示す。

表2

組成物	配合量 (重量%)	カルナウバ ロウ 比		粘度 (cP)	再分散 性	被膜 強度
		カルナウ バロウ	酸化チタン (重量%)			
実 施 例	7	0.038	1.0	17	良好	5H
	8	0.19	5.0	17	良好	4H
	9	0.38	10.0	18	良好	4H
	10	1.14	30.0	19	良好	4H
比 較 例	4	0.0038	0.1	17	不良	5H
	5	1.9	50.0	20	良好	3B
	6	2.66	70.0	20	良好	4B

表2から明らかなごとく、ロウの配合量が無機顔料の全重量に対して1～30重量%の範囲である場合、充分な被膜強度を有し、かつ、長期保存後の再分散性も良好であり優れた歯科用コーティング組成物が得られる。一方、ロウの配合量が無機顔料の全重量に対して1重量%より少ないと無機顔料の表面処理効果が充分に得られず長期保存後に使用時の再分散性が悪化し、また、ロウの配合量が無機顔料の全重量に対して30重量%より

多いと使用時の再分散性は良好であるが充分な被膜強度が得られなくなる。

実施例1～10および比較例7～8

以下の処方により、前記調製法に従って種々の配合量のカルナウバロウ表面処理無機顔料を含有する歯科用コーティング組成物を調製し、得られた組成物について粘度、被膜強度、再分散性および隠蔽力の測定を行なった。

## 処 方

成 分	重量%
(メタ)アクリル樹脂	10

カルナウバロウ表面処理無機顔料\*

[酸化チタン／黄酸化鉄／黒酸化鉄

(95.5:4:0.5w/w)]

エタノール

100に調整

\*顔料の全重量に対し5.6%カルナウバロウ

にて表面処理

粘度、被膜強度および再分散性

前記と同様にして測定した。

隠蔽力

## 特開平2-17108(6)

調製した備料用コーティング組成物を透明フィルムに塗布した後、裏面を黒色ケトン紙で被覆して色差計にて未塗布時との明度差を測定し、以下の基準に従って評価した。

◎:明度差が20以上

○:明度差が10～20

×:明度差が10以下

結果を表3に示す。

表3

組成物	顔料配合量 (重量%)	粘度 (cp)	被膜強度	隠蔽力 (ΔL)	再分散性
比較例7	0.2	11	511	×	良好
実施例	11	0.5	11	511	○
	12	1.0	12	411	○
	13	2.0	13	511	◎
	14	3.0	13	411	◎
	15	4.0	14	411	◎
	16	5.0	15	311	◎
	17	10.0	21	311	◎
	18	30.0	69	13	◎
比較例8	50.0	1030	被膜形成 せず	—	不良

表3から明らかなごとく、組成物全量に対する無機顔料の配合量が0.5重量%より少ないと隠蔽力が不充分なため所望の備色にコーティングすることが不可能になり、一方、30重量%より多いと被膜強度が低下して実用に耐えなくなる。

実施例19～22および比較例9

以下に示す濃度および粘度を有するエチルセルロースの酢酸エチル溶液10gに、無機顔料(酸化チタン)の全重量に対して5重量%のカルナウバロウで表面処理した酸化チタン0.5gを加えて備料用コーティング組成物を調製した。ついで、該組成物を40℃で30日間静置して顔料を一旦沈降させた後、手で30秒間攪拌し、顔料の分散性を以下の基準に従って目視により評価した。

○:分散性良好

△:分散がやや困難

×:分散しない

結果を表4に示す。

表4

組成物	エチルセルロースの酢酸エチル溶液		顔料分散性	
	濃 度 (%)	粘 度 (cp)		
実施例	19	5	47	○
	20	7	156	○
	21	10	510	○
	22	12	1000	△
比較例9	15	7200	×	

表4から明らかなごとく、エチルセルロースの酢酸エチル溶液の粘度が1000cpより高くなると、表面処理を施した顔料を用いた場合でも、一旦沈降した顔料を再分散させるのが困難となる。

## 発明の効果

以上のごとく、本発明の備料用コーティング組成物によれば、長期保存後においても、使用の直前に該組成物を軽く攪拌するだけで顔料が再分散し、保存前と何ら異なることなく備面に塗布することができ、備面に均一、かつ、充分な強度を有する被膜を形成できるものであり、従来使用されているコーティング材と比較して品質が極めて安定している。また、歯牙を歯色以外の種々の色彩に変更することとできる。

特許出願人 サンスター株式会社 外1名  
代理人 弁理士 青山 徳 外1名

特開平 2-17108 (7)

第 1 頁の続き

⑦発 明 者

谷

映 夫

大阪府羽曳野市桃山台 3 - 4 - 11

⑦発 明 者

松 本

繁 章

奈良県大和郡山市城町1805-23